

SÍNTESIS DE NYLON 6 E HIBRIDACIÓN CON NANOARCILLAS DE DIFERENTES CARACTERÍSTICAS SUPERFICIALES

F. J. Medellín Rodríguez y S. M. Vega Díaz

^(a)Centro de Investigación y Estudios de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Manuel Nava # 6, Zona Universitaria, C.P. 78290. San Luis Potosí, S. L. P.
Tel. (444) 8 26 24 40 al 46. Fax. (444) 8 26 23 72. francmr@uaslp.mx

Resumen

En este trabajo se explora el uso de bentonitas con distintas características superficiales para sintetizar Nylon 6 híbrido. Para lo anterior se optimizaron primeramente las condiciones de reacción del homopolímero, siendo el propósito obtener el mayor peso molecular posible. En base a estos resultados se procedió a sintetizar híbridos de Nylon 6 utilizando tres bentonitas de las cuales una fue comercial. El análisis térmico indicó que los productos contenían fases similares ya que el proceso de fusión fue muy similar. No obstante, fue posible observar un desplazamiento característico de las endotermas de fusión de los materiales híbridos a temperaturas menores con respecto al homopolímero. La morfología de los productos, caracterizada por microscopia óptica, mostró que todos son altamente nucleados, por lo tanto no fue posible resolver la morfología de los mismos. La difracción de rayos-X mostró estructuras cristalinas parcialmente truncadas, más evidente en bentonitas con origen sódico. Los resultados de dispersión de rayos-X mostraron curvas tipo decaimiento las cuales se tomaron como una indicación de la exfoliación de los productos de reacción.

Introducción

Los polímeros nanoestructurados son materiales que tienen partículas de tamaño nanométrico, generalmente de 1 a 10 nm en al menos en una de sus dimensiones, las cuales se encuentran dispersas en una matriz orgánica de polímero logrando mejorar notablemente sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas (Alexandre y Dubois, 2000). Los polímeros híbridos nanoestructurados se caracterizan porque las partículas nanométricas se encuentran unidas químicamente a la matriz polimérica, y su proporción con respecto al total del material obtenido no supera el 6 % en peso.

Existen varios métodos de síntesis para obtener polímeros híbridos (Kanatidis, 1989; Giannelis, 1993). La síntesis de polímeros nanoestructurados a nivel industrial solo se lleva a cabo en algunos países industrializados aunque otros países como México, cuentan con el potencial suficiente debido a sus recursos naturales. En este trabajo se explora el uso de tres diferentes nanoarcillas, dos locales y una comercial en la síntesis de Nylon.

Sección Experimental

En la síntesis de los polímeros híbridos de Nylon 6 se utilizaron tres arcillas: una comercial (I24TL), una cálcica (BCaFT) y una sódica (BNaFT). Los reactivos empleados implicaron el monómero ϵ -caprolactama (Sigma Aldrich) y ácido 6-aminocaproico (Sigma Aldrich).

La síntesis del homopolímero de Nylon 6 se realiza mezclando el monómero (ϵ -caprolactama) y el iniciador (ácido 6-aminocaproico) al 13% en peso de la mezcla reactiva total. La síntesis del Nylon híbrido se realiza de manera semejante a la síntesis del homopolímero con la diferencia de que en la mezcla inicial se agrega una bentonita intercambiada (organófila). Primeramente, la mezcla reactante se mantiene en una atmósfera inerte y se eleva la temperatura a 100 °C. Posteriormente, se eleva la temperatura a 250-260 °C y se mantiene durante 6 horas a una presión de 21 psi con agitación constante (Kojima y col, 1994 y 1995).

Las muestras cristalizadas isotérmicamente de los homopolímeros y de los polímeros híbridos fueron analizadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción/dispersión de rayos X para ángulos amplios (WAXD/SAXS) y microscopia óptica de luz polarizada (POM).

Resultados y Discusión

Para realizar la síntesis del Nylon 6 fue necesario optimizar las condiciones de reacción. En la figura 1(a) se presentan los resultados de peso molecular promedio viscoso del homopolímero de Nylon 6 contra temperatura de reacción en donde se muestra que el peso molecular más alto se obtiene a una temperatura de reacción de 260°C. En la figura 1(b) se presentan los resultados de peso molecular promedio viscoso contra tiempo de reacción, en donde se muestra que el mayor peso molecular se obtiene a un tiempo de 6 y 8 horas no encontrándose una diferencia significativa entre ambos. La disminución en el peso molecular promedio viscoso al incrementarse el tiempo de reacción es ocasionada por un proceso de degradación de la mezcla reactiva a temperaturas y a tiempos elevados de reacción.

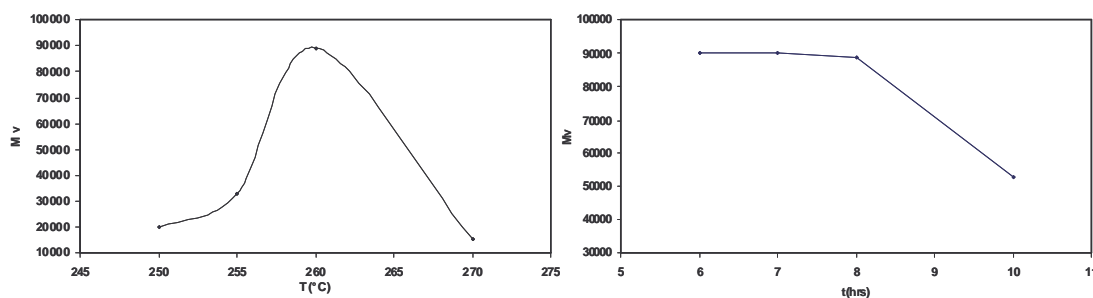


Figura 1 (a) Peso molecular promedio viscoso (Mv) vs Temperatura de reacción, (b) Peso molecular promedio viscoso (Mv) vs tiempo de reacción (hrs).

La caracterización de los materiales sintetizados se llevó a cabo primero por medio de DSC. La Figura 2 muestra los resultados obtenidos de la cristalización isotérmica del homopolímero de Nylon 6 y de los materiales nanoestructurados con 2% de bentonita. Aquí, es posible identificar dos endotermas de cristalización. En los materiales nanoestructurados se presenta un ligero desplazamiento de la endoterma II a temperaturas más elevadas. Este desplazamiento puede ser ocasionado por diferencias en el peso molecular de los materiales nanoestructurados, no obstante, el proceso de fusión es muy similar en todos los materiales estudiados.

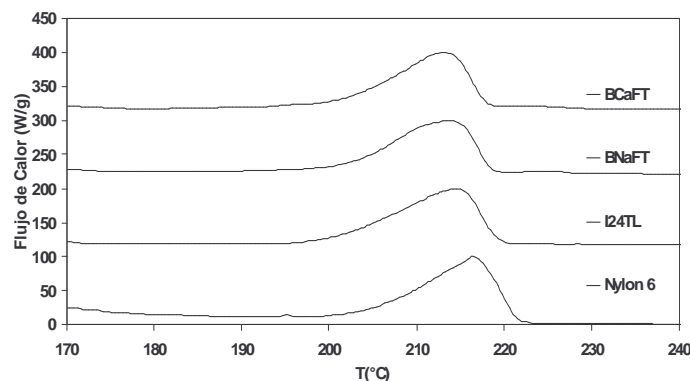


Figura 2 Trazas de fusión del homopolímero de Nylon 6 y de los materiales nanoestructurados con 2% de las bentonitas indicadas posterior a una cristalización isotérmica a 160°C ($t_c=30\text{min}$)

La secuencia de micrografías durante el proceso de fusión del Nylon 6 y de los materiales nanocompuestos cristalizados isotérmicamente a 160°C (con 2% de la bentonita indicada), se muestran en la figura 3. No es posible identificar la morfología debido a la alta densidad de núcleos presentes. El proceso de fusión mostró una decoloración secuenciada en los cristales, es decir, las tonalidades de orden alto desaparecen primero. Este efecto se considera relacionado a procesos de fusión por etapas. El punto de fusión óptico se alcanza a una temperatura de 220°C.

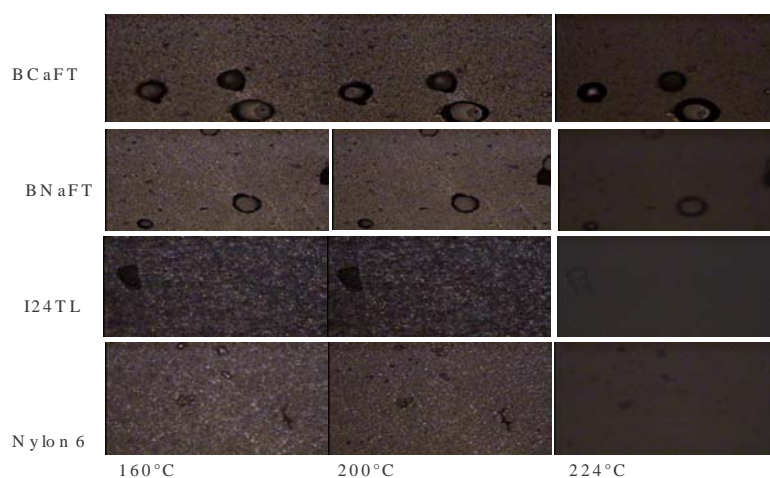


Figura 3 Micrografías de el proceso de Fusión de los materiales especificados

La figura 4 muestra los resultados obtenidos por medio de difracción de rayos-X (WAXD) en donde es posible identificar picos de difracción localizados en $2\theta = 20.5^\circ$ y 24° en el homopolímero de Nylon 6 característicos de la estructura α (Kyotani y col. 1972). Los materiales nanoestructurados presentan una desproporción en los picos de difracción de la estructura α , mostrando una difracción más intensa en el plano (0 1 0/1 1 0) localizado

en $2\theta = 24^\circ$. Esta desproporción es más evidente en los nanocompuestos que contienen nanoarcilla I24TL y BNaFT. La desproporción en los picos de difracción (planos cristalinos parcialmente truncados) de los nanocompuestos se considera asociada con una buena exfoliación (Wu y col., 2002) de la arcilla en la matriz polimérica.

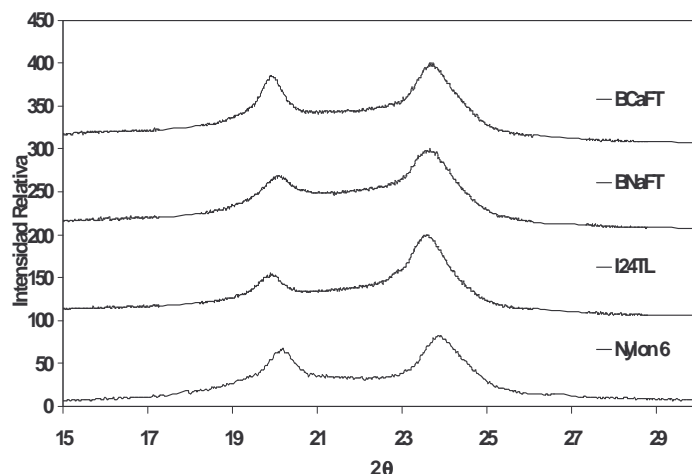


Figura 4 Patrones de difracción del Nylon 6 y Nylon 6 nanoestructurado cristalizado isotéricamente a 160°C durante 30 min.

En la figura 5 se presentan las imágenes obtenidas por medio de dispersión de rayos-X (SAXS) del Nylon 6 y de los materiales nanoestructurados cristalizados isotéricamente a una temperatura de 160°C por 30 min. En este caso, es posible observar un patrón de dispersión isotrópico bien definido para el Nylon 6 el cual está relacionado con crecimiento lamelar al azar. Por otro lado, los materiales nanoestructurados presentan patrones de dispersión difusos, que sugieren que una fracción de las láminas de montmorillonita no se encuentra orientada paralelamente sino perpendicularmente a la superficie de observación (Medellín Rodríguez y col. 2001).

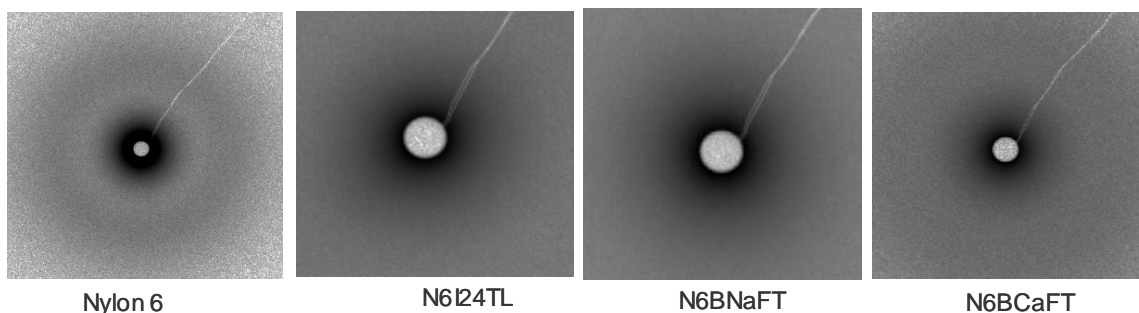


Figura 6.13. Imágenes de SAXS del Nylon 6 y de los materiales nanoestructurados cristalizadas isotéricamente a 160°C por 30 min. ($T_m = 260^\circ\text{C}$).

Conclusiones

De acuerdo a los resultados anteriores se concluye que las mejores condiciones de síntesis son una temperatura de 260 °C y un tiempo de reacción de 6 hrs. Por otro lado, el análisis térmico mostró que las diferentes bentonitas seleccionadas generan fases cristalizadas muy similares ya que el comportamiento de fusión no sufrió cambios mayores. Sin embargo, el peso molecular de los híbridos fue más alto que el del homopolímero porque su entalpía y punto de fusión disminuyeron. Los resultados de POM muestran una elevada densidad de nucleación, lo que impide definir la morfología de los materiales aunque permite comprobar que la morfología es similar a la de un material comercial. Los patrones de WAXD mostraron estructuras parcialmente truncadas en los materiales nanoestructurados, siendo más evidente en las bentonitas con origen sódico. Las imágenes de dispersión en el homopolímero muestran un patrón de dispersión bien definido típico de crecimiento lamelar al azar. Por otro lado, los materiales nanoestructurados mostraron patrones de dispersión difusos, resultados asociados a una adecuada exfoliación de las láminas de arcilla dentro de la matriz polimérica.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de CONACYT a través de los proyectos 39638 y 40177.

Referencias

- Alexandre M. y Dubois P. Mater Science and Engineering, 28,1-63(2000)
Giannelis E.P., Chem Mater., 5, 1064-66 (1993)
Kanatidis, M.G., Solid State Ionics, 32/33, 594-608 (1989)
Kojima, Y., Usuki, A., Journal of Polymer Science: Part B.: Polymer Physics,32,625-630 (1994)
Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada,A., Kurauchi, T., Kamigaito, O., Kaji, K.J., Polym. Sci. Part. B., 33, 1039-1045 (1995)
Kyotani, M., Mitsuhashi, S, J. Polym. Sci. A-2,10,1497-1508 (1972)
Medellín, F.J., Chu, B., Burger, C., Hsiao, B. S., Vaia, R., S. Phillips, Polymer 42, 9015-9023 (2001)
Usuki, A., Kawasumi, M., Kojima, Y., J. Mater Res, 6,1174-1178, 1993 (1992)
Wu, T.Z., Chen, E.C., Liao, C.S, Polymer Engineering and Science,42,6, 1141-1150 (2002)